

157

18



157. 18

ANALISI CHIMICA
DI
UNA NUOVA ACQUA MINERALE

DI MONTECATINI IN TOSCANA

DENOMINATA

ACQUA DELLA SALUTE

(DI PROPRIETÀ DI RENEDETTO GABRIELLI)

ESEGUITA

DAL DOTT. ORAZIO SILVESTRI

PROFESSORE DI CHIMICA NELLA REALE UNIVERSITÀ

DI CATANIA.

FIRENZE

TIPOGRAFIA DELLE MURATE
di Stefano Jonhand e C.

—
1863

ANALISI CHIMICA

DI

UNA NUOVA ACQUA MINERALE

DI MONTECATINI IN TOSCANA

DENOMINATA

ACQUA DELLA SALUTE

ESEGUITA

DAL DOTT. ORAZIO SILVESTRI

PROFESSORE DI CHIMICA NELLA REALE UNIVERSITÀ
DI CATANIA.

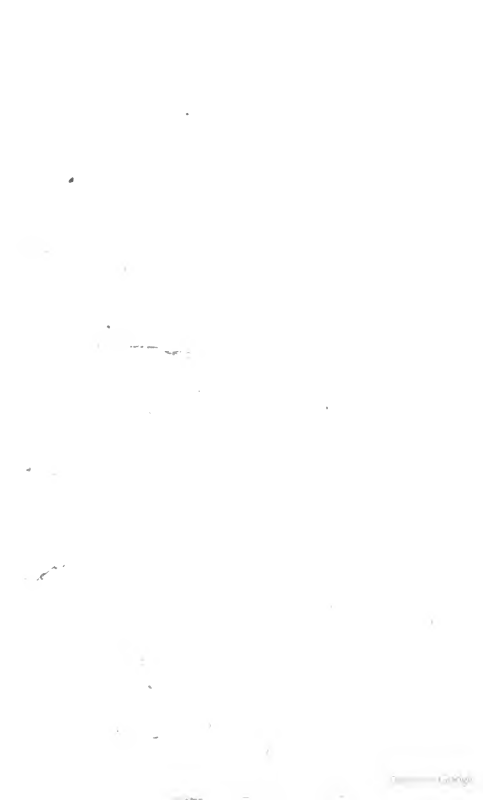


FIRENZE

TIPOGRAFIA DELLE MURATE

di Stefano Jonhau e C.

—
1863



PREFAZIONE

Queste ricerche chimiche sono state istituite per conoscere la composizione qualitativa e quantitativa di una nuova sorgente di acqua minerale testè trovata a Montecatini in Val di Nievole, la quale è stata chiamata *Acqua della Salute*, ed appartiene al sig. Benedetto Gabbrielli. I risultati di tali ricerche come di quelle fatte contemporaneamente sulla sorgente della *Nuova Acqua dell' Olivo* (1), di proprietà dello Stato, possono servire come di complemento alla Memoria sull' analisi chimica delle principali acque minerali e termali di Montecatini, pubblicata nel 1853 dai Professori Targioni-Tozzetti, Taddei e Piria. Per raggiungere appunto questo scopo, e rendere maggiormente paragonabili i risultati delle mie analisi, con quelli ottenuti dai suddetti chimici circa le

(1) Vedi Rendiconto dei lavori eseguiti nel laboratorio chimico della R. Università di Pisa diretto dal Prof. S. De-Luca. — Napoli 1863.

acque da essi prese in esame, ho applicato in generale i medesimi metodi analitici, e solo gli ho modificati o ne ho eseguiti dei nuovi quando l'ho creduto conveniente, e quando i progressi che la scienza ha fatto in questo periodo di tempo, me ne hanno presentato l'opportunità. — Su questo proposito cade in acconcio il ricordare come la bella ed interessante scoperta fatta recentemente dai signori Bunsen e Kirchhoff della individualità spettrale dei diversi metalli e che è luminosamente comparsa con l'annunzio di due nuovi metalli *Cesio* e *Rubidio*, abbia aperto la via a ricerche nuove e di grande importanza, mentre ha donato alla chimica analitica mediante le osservazioni spettroscopiche il mezzo il più delicato per rintracciare elementi che quando si trovano in piccolissima dose, sfuggono come sono sfuggiti fin' ora a qualunque altro mezzo di indagine.

È perciò che mentre la composizione qualitativa della nuova acqua in tutto si rassomiglia a quella assegnata alle altre sorgenti di Montecatini conosciute già da molto tempo, essa ha presentato solo questo di particolare di contenere del *Litio* e del *Cesio* che non comparvero nelle altre; ma ciò non deve ritenersi come caratteristico poichè la esistenza di questi corpi potrà trovarsi anche in esse con lo stesso mezzo dell'analisi spettrale.

La chimica moderna è aliena dal dare un grande interesse come un tempo lo si dava alle analisi delle acque minerali, dappoichè non rappresentando queste delle combinazioni chimiche definite, ma un miscuglio di sostanze saline di varia natura, sciolte in proposizioni variabili, insieme a qualche gas, nell'acqua, è naturale che la loro composizione ancorchè sia stata stabilita da una analisi chimica rigorosamente e col massimo scrupolo condotta, possa esser variabile. Infatti con l'andar del tempo facendo l'acqua probabilmente sempre il medesimo tragitto nello scaturire alla superficie del suolo, possono venire a diminuire e cambiare

di proporzione relativa gli elementi mineralizzatori; questi cambiamenti che dobbiamo al tempo e che consigliano a dovere di tanto in tanto ripetere le analisi specialmente di quelle acque che hanno ricevuto estesa applicazione, non sono però i soli di cui si deve tener conto, poichè molte altre condizioni e di temperatura esterna e di pressione, del modo di attingere l'acqua alla sorgente, secondo che le polle sono allo scoperto o difese, circoscritte o nò da una vasca, l'essere stata l'acqua stessa più o meno smossa, tendono a renderne, quantunque in generale di poco, pure variabile la composizione; talchè al chimico che scrupolosamente abbia condotto una analisi può mancare la soddisfazione della piena conferma dei risultati, qualora questa sia ripetuta, mentre se all'inesatto sperimentatore vuolsi impugnare la esattezza analitica gli è garantito il mezzo di difesa dalla troppo naturale variabilità, specialmente nella proporzione degli elementi mineralizzatori, di un'acqua di cui si può essere occupato.

Tuttavia, poichè per quanto riguarda l'applicazione terapeutica delle acque salutifere interessa troppo di conoscere gli elementi mineralizzatori, e specialmente quelli che per la loro qualità e quantità devono esser presi in considerazione maggiore degli altri, circa l'uso cui può esser destinata una data acqua, così è necessario che i chimici si occupino anche di queste analisi, e poichè io sono stato invitato a farne non mi sono ricusato, le ho fatte, ma nel presentarle ho creduto conveniente descrivere alquanto minutamente i modi tenuti nell'operare, onde chi venga a ripeterle si trovi al caso di mettersi ognora nelle medesime circostanze in cui furono condotte per la prima volta, per potere con più facilità istituire una comparazione e con maggiore certezza dedurne o la differenza o la eguaglianza nei risultati.

Il punto dove si presenta questa nuova sorgente dell'*acqua della Salute* si trova prossimo all'acqua delle Terme

Leopoldine. Essa scaturisce da un terreno argilloso il quale trovasi sottostare a più o meno numerosi strati di travertino originato dall'insieme delle acque che forse in antico contenevano una gran copia di carbonato calcareo e i quali si estendono con eminenze irregolari a ricuoprire il suolo compreso fra la parte meridionale del Montecatini e la occidentale del Colle delle Panteraie, suolo dove si trovano compresi tutti gli stabilimenti Balneari. La detta sorgente di acqua minerale è stata messa allo scoperto dal sig. Gabrielli rimuovendo diversi strati di travertino e concrezioni calcaree per estrarre materiale da costruzione; rimasta così al nudo l'argilla sottostante comparvero circa dieci polle che davano una quantità assai notevole di acqua. Facendo quivi uno scavo di poca profondità si costituì intorno a queste una vasca nella quale si raccoglie l'acqua e per quanto essa sia grande si riempie in breve tempo: infatti, come si è potuto approssimativamente determinare, le polle rendono complessivamente circa 2 litri e $\frac{1}{2}$ al minuto, ossia 150 litri all'ora, 3600 litri al giorno. È desiderabile che l'uso di questa copiosa sorgente di acqua venga presto ad estendersi, non potendo dubitare dai dati che già se ne hanno, sulla sua efficacia medicamentosa, per quanto non sia messa ancora in commercio.

ARTICOLO I.

OSSERVAZIONI ED ESPERIENZE FATTE ALLA SORGENTE.

Il dì 8 aprile 1862, mi recai da Pisa a Montecatini onde determinare i *caratteri fisici* ed i *caratteri chimici* che presenta quest'acqua, quelli specialmente che era necessario riconoscere sul posto (1).

A. L'acqua è limpidissima appena attinta, manca di colore e di odore, ha un sapore salato blando, oltre al quale un gusto delicato avverte una leggerissima sensazione amarognola.

B. Mantiene la sua limpideità per un certo tempo qualora si trovi rinchiusa ermeticamente in un recipiente a collo stretto che ne sia perfettamente ripieno. Se però si lascia a sè, in un bicchiere, in una boccia o in un recipiente qualunque in modo che presenti una certa superficie a contatto dell'aria, dopo un giorno o due vi si forma una pellicola bianca sottile la quale con l'andare del tempo si fa un poco più spessa ed è formata da carbonato di calce e carbonato di magnesia, che si rendono insolubili per la eliminazione spontanea di un eccesso di acido carbonico che li tiene naturalmente disciolti allo stato di bicarbonato. Se si facilita infatti la dispersione di questo acido carbonico o con l'agitazione o meglio con la ebullizione dell'acqua, questa perde ben presto la sua limpideità e lasciata in riposo dà un notevole precipitato bianco

(1) Avverto che la Vasca essendo allora allo scoperto fù fatta vuotare e quindi riempire poco prima che io vi facessi gli esperimenti.

che rimane in parte tenacemente adeso alle pareti del recipiente in cui si è fatto l'esperimento.

Avendo riempito dell'acqua un fiaschetto a collo affilato e quindi saldata l'apertura alla lampada, in queste condizioni si è perfettamente conservata durante il periodo di 4 mesi e credo che possa conservarsi medesimamente anche per un tempo maggiore. Mentre in una bottiglia riempita del pari completamente e quindi tappata con sughero e difeso questo con ceralacca, nel suddetto periodo di tempo non ha presentato alcun precipitato bianco; ma si è manifestata sensibilmente una patina di colore rosso-giallastro adesa alle pareti della bottiglia stessa. Questo leggero deposito è costituito da una minima dose di sesquiossido idrato di ferro che si forma per una sopraossidazione del protossido di ferro che combinato all'acido carbonico allo stato di bicarbonato solubile, si trova instabilmente disciolto nell'acqua.

Essendo state le polle dell'acqua troppo recentemente trovate e circoscritte, poco prima che io andassi a visitarle, non ho osservato nella vasca, nè nel canale di rifiuto alcun deposito ferruginoso e ciò anche dipende dal contenere essa acqua solo una traccia di carbonato di ferro; ma questa però è stata sufficiente a fare acquistare un leggero colore giallognolo al fondo della vasca e nel canale di scolo, 6 mesi dopo da che la vidi la prima volta.

C. Un fatto che merita di esser preso in considerazione si è dell'essere di tanto in tanto la massa dell'acqua che si trova nella vasca, attraversata da bolle di gas che scaturiscono da diversi punti del fondo ove si trovano le polle. Raccolto questo gas capovolgendo nell'acqua un fiasco pieno di acqua nel cui collo aveva fissato un imbuto assai aperto e procurando così di sorprendere in certo modo quà e là queste bolle gassose ove scaturivano, ho potuto determinarne la natura; è incombustibile e non alimenta la combustione, non è assorbito nè dalla potassa nè da alcuna altra sostanza che abbia l'attitudine a ritenere l'acido carbonico e l'ossigeno: ho perciò concluso essere completamente rappresentato da azoto.

Questo gas proviene certamente dalla decomposizione di sostanze organiche azotate che si trovano lungo il cammino che fa l'acqua per scaturire, il cui carbonio entra in combinazione e rimane assorbito e così l'ossigeno e l'idrogeno; mentre l'azoto, se non del tutto, almeno in gran parte sfugge e allo stato gassoso accompagna l'acqua alla superficie del suolo ove, tolta la piccol paro-

porzione che vi rimane disciolto, si sviluppa e si confonde con l'atmosfera. Questo fatto dello sviluppo di puro azoto che accompagna le scaturigini di un'acqua minerale non è nuovo, ma è bensì unico, almeno che io sappia, per Montecatini.

D. L'acqua presenta in generale la temperatura dell'ambiente: immergendo il termometro nella vasca che trovasi allo scoperto ho avuto costantemente la temperatura dell'ambiente 19°C. nello strato superiore, 18°C. al fondo. Fattala vuotare per sperimentare più direttamente sulle polle ho osservato sempre che le medesime hanno una temperatura di poco inferiore a quella dell'ambiente e che presto si equilibra con questa col soggiornare dell'acqua nella vasca.

E. Per aggiungere qui alle proprietà fisiche già menzionate quella del peso specifico, quantunque la determinazione non l'abbia fatta sul posto ma in laboratorio (però sopra acqua attinta di recente) dirò che eseguita e ripetuta l'esperienza col metodo di Regnault raffreddando l'acqua fino a 0° col circondarne l'ampollina col ghiaccio fondente e mantenuta in quelle condizioni finchè il volume non è rimasto costante, ho avuto i seguenti risultati:

		Acqua distillata 1	Media
		Densità a 0°	
Esp.	I.	4,00842	4,00835
	II.	4,00828	

F. Sottoposta l'acqua all'evaporazione lascia un residuo assai notevole che ho cercato di determinare esattamente per mettere in paragone alla sua densità la quantità di sostanze fisse che tiene disciolte. Ne ho perciò versato in due piccole cassule di porcellana delle quantità determinate, le ho evaporate lentamente a moderato calore e prima che i residui giungessero completamente a siccchezza le ho poste e tenute per un certo tempo, fino a invariabilità di peso, nella stufa Gay-Lussac alla temperatura di 100°C. onde espellere le ultime porzioni di acqua e seccare perfettamente in quelle condizioni le sostanze saline residuali. — Eccone i risultati:

		Acqua in vol. (temp. 49° C)	Acqua in peso	Residuo	Media	Residuo in 1000 p. in peso di acqua
Esp.	I.	20,cc	20,gr166	0,gr1935	0,gr1920	9,gr5685
	II.	20,cc	20,gr166	0,gr1923		

G. Immergendo nell'acqua una carta di laccamuffa arrossita da un acido, il colore di questo dopo poco si cambia in paonazzo: tale reazione debolmente alcalina è dovuta non ad ossidi metallici liberi ma alla presenza del carbonato di calce, e del carbonato di magnesia tenuti in soluzione allo stato di bicarbonato. L'azione saturante di questi due sali spiega il perchè l'acido carbonico malgrado che sia in eccesso nell'acqua non comunichi alle carte la sua azione debolmente acida, poichè infatti immergendovi delle carte azzurre di laccamuffa (preparate in modo da servire a delicate reazioni) esse non presentano nè subito nè dopo del tempo alcun cambiamento di colore.

II. Se al collo di un pallone in cui si assoggetta l'acqua all'azione del calore si adatta con opportuno tappo di sughero un tubo di cristallo aperto ai due estremi e contenente internamente una strisciolina di carta bianca imbevuta di acetato di piombo, in modo che tutto il gas che si sviluppa al principio dell'ebullizione sia obbligato a traversare detto tubo e venire in contatto con la carta, si osserva che questo non subisce alcun cambiamento di colore, e non manifesta alcun annerimento che caratterizzi la presenza della più piccola traccia di gas acido solfidrico. — Ciò concorda con l'essere l'acqua del tutto inodora.

I. Col prussiato giallo di potassa non dà direttamente alcun precipitato e non acquista altra colorazione che quella gialla del reagente; ma prendendo 2 bicchieri e versandovi in uno un volume dell'Acqua della Salute, nel secondo un volume eguale di acqua distillata ed aggiugnendo a tutti e due una medesima quantità di soluzione di prussiato di potassa, e quindi 3 gocce di acido nitrico si osserva subito in tutti la comparsa di una colorazione verde: ma debolissima nell'acqua distillata, più rimarcata nell'Acqua della Salute. Questa colorazione verde è dovuta alla unione del

color giallo del prussiato con l'azzurro dovuto ad una debole reazione del ferro. Se dopo avere agitato con bacchetta di vetro i liquidi dei bicchieri, si lasciano a sè per qualche ora, si nota che mentre il verde dell'acqua distillata, che si è presentato solo per una piccola decomposizione subita dal prussiato di potassa, si mantiene debolissimo, nell'Acqua della Salute comparisce un verde intenso con predominio di colore azzurro.

Il modo di comportarsi del prussiato giallo di potassa con l'aggiunta di qualche goccia di acido nitrico sull'acqua avendomi dimostrato che questa contiene una piccola quantità di ferro, l'ho trattata col prussiato rosso di potassa per vedere se essendo il ferro allo stato di protossido, potesse riuscire sensibile direttamente. Per quanto abbia tentato più volte non ho avuto alcun'altra colorazione tranne quella del reattivo.

R. Col solfidrato di ammoniaca l'acqua s'intorbida leggermente in bianco per alcune sostanze precipitabili per mezzo della sola ammoniaca.

L. L'acqua di calce limpida versata nell'Acqua della Salute in piccola quantità, vi produce subito un precipitato bianco che quasi immediatamente vi si ridiscioglie, ma aggiungendovene un eccesso il precipitato si fa ragguardevole e permanente. Ciò dimostra la presenza di una quantità di acido carbonico superiore a quella necessaria per costituire dei semplici carbonati.

M. Per verificare direttamente l'eccesso di acido carbonico che si trova nell'acqua e per vedere se vi sono disciolti altri gas, e in tal caso determinarne la natura, ho fatto il seguente esperimento. Ho riempito alla sorgente un pallone di cristallo al collo del quale mentre l'acqua vi giungeva a colmo ho unito un tubo adduttore doppiamente ricurvo, ripieno totalmente di liquido e munito di un buon tappo di sughero il quale ho applicato all'apertura del pallone e tubo senza la più piccola bollicina di aria. Ho immerso quindi l'estremità ripiegata del tubo adduttore in un bicchiere in cui ho capovolto, e precisamente sopra la detta estremità, un tubo graduato: tanto questo quanto il bicchiere aveva precedentemente riempiti di acqua calda cioè non più capace di tenere disciolta e di sciogliere alcuna sostanza gassosa. Ciò fatto ho riscaldato l'acqua del pallone: prima che il liquido fosse alla temperatura dell'ebollizione ho osservato svilupparsi una quantità di bolle gassose che ne attraversano la massa e si raccolgono alla parte superiore del collo del pallone, e quando la quantità del gas

è tale da vincere con la sua propria forza elastica la resistenza che gli presenta il liquido contenuto nel tubo adduttore e nel tubo graduato, espelle l'acqua del primo e comincia a raccogliersi nella estremità superiore del secondo. Intanto l'acqua sempre più riscaldandosi giunge ben presto a bollire, si fa sempre più torbida emettendo il gas che teneva disciolto di cui le ultime porzioni sono spinte nel tubo graduato dalla corrente del vapore che ho procurato di mantenere attiva finchè l'acqua non si è ridotta circa a metà del suo volume: ciò fatto ho separato dal tubo graduato il pallone col tubo adduttore. Il tubo graduato contenente superiormente il gas e inferiormente una certa quantità di acqua l'ho tolto dal bicchiere con acqua in cui pescava e l'ho immerso in altro bicchiere in cui aveva versato del mercurio: con una pipetta ricurva ho aspirato l'acqua del tubo la quale è stata perciò sostituita da altrettanto mercurio. Questa operazione l'ho fatta mentre l'acqua era tuttora calda e inatta a sciogliere il gas per impedire che raffreddandosi ne ritenesse alcun poco. Immerso quindi il tubo graduato col gas raccolto in un recipiente picno di acqua alla temperatura dell'ambiente, onde si mettesse in equilibrio con questa e valutando poi il vol. del gas ho trovato che l'acqua minerale alla sua temperatura e alla pressione atmosferica di 0^m,762 contiene disciolta la seguente quantità di gas

292^{cc} tengono disciolti 21^{cc},5 di gas.

Questo volume gassoso trattato con della potassa subisce una notevole diminuzione; il gas residuale messo a contatto col pirogallato di potassa viene egualmente, ma in piccola parte assorbito, mentre ne rimane una quantità che non sparisce in presenza delle due dette sostanze; non brucia, nè permette la combustione. Resulta da ciò che il gas che l'acqua emette con la ebullizione è costituito di CO², O, Az di cui determinando i volumi si trovano nelle proporzioni relative qui sotto segnate:

Temp. 19.° C Press. 0 ^m ,762	292 ^{cc}	{	Gas naturale	21 ^{cc} , 5
			— dopo il contatto con la potassa	5 ^{cc} , 0
			— dopo il contatto col pirogallato di potassa	3 ^{cc} , 4

da ciò si rileva che i

21 ^{cc} ,5 di gas risultano da	{	17 ^{cc} , 1. CO ²
		1 , 0. 0
		3 , 4. Az
		21 , 5

Questa esperienza ripetuta in laboratorio sopra acqua attinta di fresco alla sorgente e trasportata in bocce ermeticamente chiuse, operando con maggiori cautele e raccogliendo il gas direttamente sul mercurio, mi ha dato risultati che poco differiscono da' precedenti.

N. Dal modo di comportarsi dell'acqua di calce versata a piccole porzioni nell'acqua, avendo rilevato che in essa si trova disciolta una ragguardevole proporzione di acido carbonico non impegnato in combinazioni stabili, ho creduto necessario prima di allontanarmi dalla sorgente di fissarlo operando su dei volumi determinati di liquido attinto nel momento, onde esser sicuro di dosarne poi la totalità. Perciò ho preso due bocce della capacità poco superiore ad un litro, in ciascuna delle quali ho introdotto 4000^{cc} dell'Acqua della Salute; indi in tutte e due ho versato una quantità conveniente di cloruro di calcio ammoniacale; si è precipitato immediatamente tutto l'acido carbonico in forma di un deposito bianco assai notevole costituito da carbonati terrosi. Ho lasciato in riposo i liquidi finchè il deposito non si è raccolto al fondo, e assicuratomi che con l'ulteriore aggiunta del cloruro di calcio ammoniacale più non precipitavano, ho chiuso bene le bocce per impedire l'effetto dell'acido carbonico atmosferico, le ho trasportate e le ho lasciate a sè finchè non mi sono occupato di fare sul precipitato quei trattamenti che espongo a n.º 26 dell'analisi quantitativa.

ARTICOLO II.

ANALISI QUALITATIVA.

Dietro tutti i saggi chimici sopraesposti, ho rilevato nell'acqua la presenza di acido carbonico in eccesso, di azoto, di ossigeno, di carbonati e altre sostanze tenute in soluzione dal detto eccesso di acido carbonico e precipitabili con l'azione del calore, di piccole quantità di ferro. Era indispensabile che mi occupassi in se-

guito più dettagliatamente della composizione *qualitativa* dell'acqua per mettere in chiaro tutti quanti gli elementi mineralizzatori della medesima, ciò ho dovuto fare prevalendomi 1° dell'acqua allo stato naturale per quelli che vi si trovano in più gran copia, 2° dell'acqua concentrata con l'azione del calore per gli altri rappresentati da minime proporzioni. Senza stare ad esporre i saggi che hanno avuto un risultato negativo, accennerò solo quelle ricerche che sono venute a dare delle indicazioni certe.

§. 1.°

Esame dell'acqua allo stato naturale.

1. *Ricerca della soda.* — Oltre che dal sapore salato, è resa evidente la presenza di sali a base di soda nell'acqua per la proprietà che ha il residuo della sua evaporazione di dare un color giallo intenso alla fiamma dell'alcoole.

2. *Ricerca della calce.* — L'ossalato di ammoniaca produce nell'acqua un precipitato bianco assai abbondante, solubile senza effervescenza negli acidi, costituito da ossalato di calce, e che caratterizza la presenza di questa base.

3. *Ricerca della magnesia.* — Dopo avere acidulato l'acqua con acido idroclorico per decomporre i carbonati terrosi che tiene in soluzione, dopo averla fatta bollire per eliminare ogni traccia di acido carbonico e quindi resa alcalina per mezzo dell'ammoniaca, se vi si precipita tutta la calce con un eccesso di ossalato di ammoniaca, e si separa con filtro il precipitato di ossalato di calce dal liquido, questo, limpido come si ottiene e ammoniacale, trattato con una piccola dose di fosfato di soda, anche senza bisogno di agitazione, produce un precipitato bianco cristallino di fosfato doppio di magnesia e ammoniaca il quale dimostra la presenza della magnesia.

4. *Ricerca del cloro.* — Aggiungendo nell'acqua dell'acido nitrico puro, tanto da renderla acida, e versandovi del nitrato d'argento si ha un notevole precipitato caseoso, che da prima è bianco, ma con l'azione della luce si fa violaceo e sempre più scuro, solubile con gran facilità nell'ammoniaca.

5. *Ricerca dell'acido solforico.* — Si scopre con facilità la presenza dell'acido solforico allo stato di combinazione salina nell'acqua poichè questa acidulata con acido idroclorico e trattata con

un po' di cloruro di bario dà un abbondante precipitato bianco pesante insolubile negli acidi e negli alcali.

6. *Modo di comportarsi dell'ammoniaca sull'acqua.* — L'ammoniaca vi produce un leggero inalbamento dovuto alla precipitazione di fosfati e di altre sostanze che vi si trovano in piccola proporzione.

a) Per rendermi conto della costituzione del deposito bianco (vedi esper. B art. I) che si forma in seno dell'acqua lasciata a sè o sottoposta alla ebullizione, per vedere se i carbonati terrosi che precipitano per la eliminazione dell'eccesso di acido carbonico sono a base di calce e di magnesia, e per conoscere se queste basi si trovano anche rappresentate allo stato di sali solubili nel liquido dopo averlo separato dal precipitato, ho fatto bollire in un pallone prolungatamente l'acqua partendomi da un volume determinato (1 litro) e procurando di mantenere costante questo volume aggiungendo via via dell'acqua distillata per impedire che mancando il dissolvente venissero a depositare altri sali poco solubili come per esempio il solfato di calce. Ciò fatto filtrai l'acqua e separai così le sostanze saline rese insolubili da quelle tuttora disciolte.

7. *Ricerca della calce allo stato di carbonato.* — Il precipitato formato dalle sostanze saline rese insolubili, dopo averlo ben lavato con acqua calda lo tolsi dal filtro e lo posi in una cassula, ove lo trattai con soluzione diluita di acido idroclorico che lo sciolse con effervescenza e sollecitudine. La soluzione dopo averla riscaldata per eliminare tutto l'acido carbonico rimasto disciolto e saturandovi l'eccesso di acido idroclorico per mezzo dell'ammoniaca, dà un tenue precipitato gelatinoso per alcune sostanze precipitabili con tal mezzo (vedi esper. 6): filtrato dopo di ciò il liquido e trattato con ossalato di ammoniaca ha dato un abbondante precipitato di ossalato di calce.

8. *Ricerca della magnesia allo stato di carbonato.* — Nell'esper. precedente ho avuto la cura di aggiungere un eccesso di ossalato di ammoniaca e precipitare tutta la calce, di modo che nel liquido separato dal precipitato per mezzo di filtrazione ho potuto ricercare la magnesia la quale ho trovato esservi in una certa quantità, poichè con l'aggiunta di ammoniaca e di fosfato di soda si ha immediatamente la precipitazione del doppio fosfato caratteristico di ammoniaca e magnesia.

9. *Ricerca della calce e della magnesia allo stato di sali solu-*

biili. — L'acqua separata dal precipitato dei carbonati terrosi che si produce durante la ebullizione prolungata e trattato il liquido filtrato prima con eccesso di ossalato di ammoniaca, poi con ammoniaca e fosfato di soda, ho avuto le reazioni caratteristiche della calce e della magnesia.

b) Dalle due esper. 7 e 8 si rileva dunque che la sostanza che precipita nell'acqua durante la sua ebullizione è costituita prevalentemente da carbonato di calce e carbonato di magnesia oltre che da una tenue proporzione di sostanze che si depongono col mezzo dell'ammoniaca. — La esper. 9 dimostra ad evidenza che la calce e la magnesia si trovano nell'acqua anche allo stato di sali permanentemente solubili quindi senza bisogno di un eccesso di acido carbonico, ed i quali si ritrovano infatti nel liquido dopo la precipitazione dei carbonati terrosi, liquido che saggiandolo dà altresì le medesime reazioni dei solfati e dei cloruri come le acque primitive, solamente non s'inalba più con l'ammoniaca nè presenta più la reazione debolmente alcalina, ma è perfettamente neutro.

c) Dopo avere così riconosciuto nell'acqua le sostanze mineralizzatrici principali perchè più abbondanti, cioè il carbonato di calce, il carbonato di magnesia, i sali solubili di queste basi, i cloruri e i solfati, rimaneva a sapere da che cosa risulta il precipitato che produce l'ammoniaca nell'acqua e a ricercare altri principii che per essere rappresentati da minime proporzioni in un grau volume di liquido non si svelano nelle condizioni naturali ed è necessario rintracciarli dopo averne aumentato la loro proporzione relativa con la concentrazione dell'acqua.

§. 2^a

Esame dell'acqua concentrata con l'azione del calore.

d) Prima di tutto ho preso una notevole quantità di acqua e l'ho evaporata quasi fino a secchezza: il residuo l'ho trattato a più riprese con acqua calda alcoolizzata per ridisciogliere tutti i sali solubili in questo mezzo, e separarli così dal solfato di calce che nell'avanzo dell'evaporazione si trova in gran quantità mescolato al carbonato di calce, al carbonato di magnesia e ad altre sostanze. Ho perciò repartito l'esame sopra una parte *disciolta* e sopra una parte *insolubile*.

d) La parte *disciolta* l'ho fatta bollire per eliminare l'alcole aggiuntovi e per concentrarla; indi l'ho lasciata a sè in una cascua all'evaporazione spontanea in un luogo ove la temperatura esterna non subisse grandi cambiamenti. Quando ho veduto che la soluzione era al punto di saturazione rispetto alla temperatura dell'ambiente e che incominciava a cristallizzare ho avuto la cura di raccogliere ogni 48 ore i cristalli formati in seno del liquido fino alla totale cristallizzazione. Durante questa lunga operazione che ha durato più di due mesi ho avuto luogo di osservare 1.° che fino al momento in cui il liquido non si è ridotto circa a $\frac{1}{2}$ del volume che aveva quando principiò a cristallizzare si ha una serie di cristallini cubici nitidissimi costituiti unicamente da cloruro di sodio che quando sono diligentemente raccolti asciugati ec. non danno reazione nè di solfati, nè di magnesia ec.; 2.° che quando il liquido è ridotto a sì piccolo volume incomincia una cristallizzazione minuta e confusa ed i cristalli sciolti nell'acqua distillata e saggiati si mostrano costituiti prevalentemente da solfati dando di più reazioni che caratterizzano la soda, la magnesia, i cloruri; 3.° finalmente rimane un liquido giallognolo che si rapprende in una specie di massa granellosa e questa merita maggiormente attenzione poichè vi si trovano concentrati questi elementi mineralizzatori di cui indarno per la loro tenue dose si potrebbe ricercare la presenza nell'acqua naturale. Senza stare a esporre le ricerche che vi ho fatto e che hanno avuto un risultato negativo, dirò solo che vi si può dimostrare la presenza della potassa, della litina, del cesio, dell'acido nitrico (ossia dei nitrati), dell'iodio e con qualche dubbio del bromo. Ciò si può dimostrare disciogliendo la massa suddetta in poca acqua distillata ed operando nella soluzione (che chiamerò S) nel modo che segue.

10. *Ricerca della Potassa.* — In una piccola quantità della soluzione S versando del bicloruro di platino si ha immediatamente un precipitato giallo, pesante, in minutissimi cristalli ottaedrici, insolubile in alcole allungato con acqua e mescolato ad un po' d'etere, e che ha infine tutti i caratteri del cloroplatinato di potassio il quale rende avvertiti sulla presenza di questo metallo.

11. *Ricerca della Litina.* — Applicata per mezzo di un filo di platino qualche piccola porzione del residuo che lascia la soluzione S, con l'evaporazione, ad una fiamma a gas ed osservazione con lo spettroscopio lo spettro della luce emessa, ho veduto insieme alla linea gialla intensa del sodio, allo spettro del potassio, le

due linee gialla e rossa, le quali sono caratteristiche del litio. L'aver trovato questo metallo nella parte più solubile delle acque concentrate dimostra che si trova in queste o allo stato di cloruro oppure, come sarà più probabile, allo stato di solfato di litina.

12. *Ricerca del Cesio.* — Applicando come sopra, dopo averle concentrate quasi a secco, le acque che mi hanno servito a lavare una certa quantità di cloroplatinato di potassio, ottenuto come si dice a N.° 32 Art. III e esposto al calore rosso in modo da decomporlo totalmente e isolarne il platino metallico, ho veduto oltre allo spettro del potassio, bastantemente distinte le due linee azzurre del Cesio una delle quali mi è riuscita più facilmente discernibile dell'altra. Ciò stà a confermare l'idea emessa dai signori Bunsen e Kirchhoff che i nuovi metalli alcalini sieno generalmente diffusi nelle sorgenti salate, ed è perciò che io sono d'avviso che concentrando una gran massa delle acque di Montecatini oltre ad avere seguiti anche più distinti sulla presenza del Cesio, dovrebbero pur anco aversi quelli caratteristici del Rubidio di cui non è mancato qualche indizio.

13. *Ricerca dei nitrati.* — Ho preso due tubi da saggio e vi ho repartito una medesima soluzione di indaco nell'acido solforico alquanto allungato di acqua in modo da avere una colorazione azzurra. Uno di questi tubi l'ho riscaldato ed il liquido non mi ha presentato alcuna diminuzione nella intensità del colore: l'altro l'ho pure riscaldato ma dopo avervi aggiunto una parte della soluzione S, e in tal caso si è verificato una parziale ma sensibile decolorazione dell'indaco. Questo risultato affermativo circa la presenza dei nitrati non ha avuto conferma applicando gli altri metodi più conosciuti, però fatte delle esperienze in bianco per vedere fino a qual punto giungeva la sensibilità di tali metodi ho riconosciuto esser questa assai inferiore a quella dell'indaco e forse io mi trovava al di fuori dei limiti della loro sensibilità. Da ciò concludo che se la decolorazione dell'indaco è sufficientemente caratteristica, come si ritiene, è necessario ammettere la presenza dell'acido nitrico e dei nitrati i quali però in una massa di acqua non eccessivamente grande sarebbero rappresentati da una proporzione così piccola da non potersi manifestare con nessun'altra reazione.

14. *Ricerca dell'Iodio.* — In due bicchierini ho versato separatamente un'altra porzione della soluzione S e vi ho aggiunto del-

la salda di amido allungata. Indi ho preso un palloncino munito nel suo collo di un tubo ricurvo contenente dell'amido e dell'acido azotico, l'ho riscaldato e quando hanno incominciato a svilupparsi i vapori nitrosi per poco che abbia avvicinato l'estremità del tubo da cui uscivano all'orlo del bicchiere, immediatamente l'amido ha presentato la colorazione azzurra caratteristica dell'iodio. Ripetendo l'esperienza, applicando per mettere in libertà l'iodio degli ioduri, invece dei vapori nitrosi, l'acqua di cloro, è necessario che questa sia bene allungata, poichè altrimenti la reazione non ha tempo di comparire non permettendo in questo caso, anche un piccolo eccesso di cloro la comparsa dell'ioduro di amido e quindi della colorazione azzurra. Ciò prova la quantità minima da cui si trova rappresentato l'iodio nelle sue acque.

15. *Ricerca del Bromo.* — Allorchè si tratta di decidere sulla presenza del bromo in un'acqua, quando questo non vi si trova che in dose piccolissima e coesiste con l'iodio, io credo che sia quesito difficilissimo a risolversi e che la chimica attuale non possenga realmente un processo tanto sensibile e sicuro da non lasciar dubbio veruno sui risultati della ricerca. Il processo suggerito e generalmente adottato è quello di prendere il liquido in esame (nel caso mio la soluzione S) evaporarlo a secco indi trattare il residuo con alcole concentrato, separare la parte sciolta nell'alcole ed evaporare parimente a secco; sciogliere il residuo in una piccola quantità di acqua distillata, e la soluzione dopo averla trattata con dell'acqua di cloro agitarla in un tubetto con dell'etere: fatta l'agitazione un colore giallo arancio più o meno intenso che prenderebbe l'etere indicherebbe la presenza del bromo messo in libertà od in esso disciolto. Applicato questo metodo con la soluzione S delle due acque debbo dire che tentando con acqua di cloro più o meno allungata sono giunto ad avere la colorazione gialla nell'etere; ma facendo dei saggi in bianco per rendermi bene conto di tutto l'andamento di questa esperienza mi sono accorto:

1.º Che nell'alcole assoluto i bromuri si sciolgono al pari degli ioduri e forse con più difficoltà, sicchè con tale veicolo se possono separarsi dai cloruri, non si separano fra loro ma rimangono associati..

2.º Che l'iodio appartenente ad un ioduro che si trovi in piccolissima quantità in un liquido, spostato che sia col cloro e disciolto nell'etere, comunica a questo la medesima colorazione che gli dà una tenua proporzione di bromo.

3.^o Che l'iodio degli ioduri è spostato dal cloro prima del bromo dei bromuri, messo in libertà l'iodio, immediatamente dopo, ne esce libero il bromo e poi con un eccesso di cloro prima l'uno e poi l'altro entrano in combinazione con questo e cessano di esistere liberi. Ciò si verifica bene quando l'iodio e il bromo combinati ad un metallo si trovano in una quantità relativamente non piccola, ma quando siamo nel caso contrario è difficile anzi impossibile di cogliere quei limiti ed esser sicuri di avere impegnato tutto l'iodio in combinazione col cloro ed aver preservato il bromo per poterlo riconoscere mediante la colorazione nell'etere.

4.^o Che tentando di voler modificare il processo facendo intervenire la salda di amido anche nel caso della ricerca del bromo per avere, essendo esso associato all'iodio, un indizio della scomparsa dell'iodio libero, i tentativi riescono infruttuosi; infatti si nota che in un liquido che tenga sospeso dell'ioduro di amido, facendo agire a piccole frazioni una soluzione acquosa allungata di cloro, il colore azzurro con l'azione sempre crescente del cloro si converte in paonazzo, indi in rosso giallastro, poi in giallo rossiccio, poi in giallo d'ambra, e finalmente sparisce ogni colorazione. A tal punto se questo liquido s'introduce in un tubo e si agita a contatto dell'etere, questo immediatamente si colora per dell'iodio tuttora libero, mentre la colorazione non si ha aggiungendo un eccesso di cloro dopo il limite suddetto. La necessità di questo eccesso di cloro implica tutta la difficoltà, perchè trattandosi di tracce di un bromuro, con l'eccesso di cloro il bromo spostato non ha tempo di restare allo stato libero, e sfugge alla indagine. Infatti in una soluzione allungata di ioduro di potassio trattata con salda di amido diluita e con acqua di cloro in modo da ottenere come sopra ho detto, l'ioduro d'amido e quindi la decomposizione di questo (usando con precauzione del cloro fino al punto in cui quel liquido agitato in contatto dell'etere non dà a questo nessuna colorazione) se si aggiungono 2 o 3 gocce di una soluzione acquosa di bromo e si agita, non si ha neppure in questo caso alcun colore nell'etere nel quale non giunge a sciogliersi del bromo altro che quando vi se ne versa una quantità maggiore.

5.^o Si potrebbe in un liquido in cui si sospettassero ioduri e bromuri applicare il processo di precipitare il bromo e l'iodio allo stato di bromuro d'argento e ioduro d'argento, pesare il

miscuglio, indi spostare l'iodio con del bromo e ridurre il composto a solo bromuro di argento e determinare il peso di questo. Dal peso del bromuro di argento totale e dal peso dell'argento effettivo messi in confronto col peso del composto misto primitivo si può, tanto più dietro la notevole differenza che passa fra l'equivalente del bromo e quello dell'iodio, giungere a stabilire la presenza o mancanza del bromo. Ma come al solito questo processo, che qualora si trattasse di proporzioni sufficientemente mediocri di bromuri e ioduri, sarebbe applicabile non solo alla semplice ricerca del bromo, ma al dosamento pure di esso; anche ammettendo la coesistenza dei cloruri, riesce infruttuoso nella condizione delle minime proporzioni, poichè oltre alle piccole perdite inevitabili dovute alla parte meccanica dell'operazione, le differenze dei pesi sopra accennati che si potrebbero ottenere rientrerebbero nei limiti degli errori accidentali e si rimarrebbe sempre incerti a pronunziare un giudizio.

6.º Lo stesso presso a poco ripetesi allorchè si pretenda separare delle piccolissime proporzioni di bromo dall'iodio prevalendoci del differente grado di solubilità del bromuro e dell'ioduro di argento nell'ammoniaca.

7.º Dietro quanto precede sono necessariamente condotto a concludere che non essendovi per il bromo una reazione così delicata come per l'iodio che permetta di scoprirlo quando è rappresentato da tenuissime dosi unitamente a quest'ultimo, mentre non oso asserire che manchi nell'acqua in esame tanto più che ne è stata registrata la presenza in tutte le analisi fin'ora fatte delle acque di Montecatini, non valendo la pena di agire sopra una ingente massa di acqua per fare questa ricerca, non ho potuto in altre condizioni mettere in chiaro la di lui esistenza.

f) Passando ora a considerare quella parte del residuo che si ha evaporando l'acque la quale è insolubile nell'acqua alcolizzata (vedi § 2. C) questa è formata da solfato di calce (in quantità prevalente a quella di tutte le altre sostanze) da carbonato di calce, e da carbonato di magnesia; ma di più vi è della silice, tutte le sostanze che precipitano nell'acqua per l'azione dell'ammoniaca cioè sesquiossido di ferro, ossido di manganese, fosfati, fluoruri ed ancora una piccola quantità di materia organica fissa. Ecco come sono stato autorizzato ad ammettere la presenza di tutte queste materie.

16. *Ricerca dell'acido silicico.* — Dopo avere sottoposto alla

calcinazione la parte insolubile del residuo suddetto *e*) l'ho trattata a caldo con una soluzione piuttosto concentrata di acido idroclorico per decomporre i carbonati, sciogliere il sesquiossido di ferro, i fosfati, fluoruri etc., ho separato quindi il liquido dalla parte tuttora indisciolta e questo l'ho messo a parte destinandolo alle esperienze che seguono. Dopo questo primo trattamento ho seguitato ad agire ripetutamente e sempre con l'azione del calore sulla materia rimasta con soluzione di acido idroclorico in una cassula di platino fino alla totale scomparsa del solfato di calce che si discioglie nel suddetto acido a caldo con una certa facilità. È rimasta una sostanza brunastra insolubile, assai pesante, in forma di fiocchi la quale lavata più e più volte con acqua distillata, seccata ed esposta al calore rosso si è fatta bianchissima per la scomparsa di un po' di sostanza organica che le dava il colore, ha preso lo stato pulverulento e ha presentato tutti i caratteri della silice: fra i quali principalmente quelli, di disciogliersi immediatamente nell'ac. idrofluorico senza che la soluzione evaporata lasci alcun residuo; di produrre, riscaldata che sia in uno stortino di platino insieme a fluoruro di calcio puro e ad acido solforico distillato, dei vapori con fluoruro di silicio che in contatto dell'acqua depongono della silice gelatinosa; di non fondersi al cannello nel sale di fosforo.

17. *Ricerca del ferro.* — Del liquido acido proveniente dal primo trattamento fatto con acido idroclorico nell'esperienza precedente, dopo averlo ridotto con l'evaporazione a piccolo volume ne ho versato 4 o 5 gocce in un cucchiaino di porcellana ove l'ho lentamente evaporate per eliminare l'eccesso di acido; ripreso il residuo con una piccola quantità di acqua e coi reattivi del ferro non ho avuto direttamente altro che debole il colore azzurro col prussiato di potassa, rosso sangue col solfocianuro di potassio e per avere la reazione più manifesta è necessario riprendere il residuo anzichè con acqua pura, con acqua leggermente acidulata. Ciò prova che quasi tutto il ferro è allo stato insolubile nell'acqua, solubile nei liquidi acidi, cioè allo stato di fosfato.

La suddetta soluzione acida che mi ha servito alla ricerca del ferro l'ho evaporata quasi a secchezza e sull'ultimo a moderato calore; indi l'ho ripresa con piccolo volume di acqua e filtrata per separare il liquido da un po' di solfato di calce che si trovava disciolto nell'acido idroclorico. Il liquido trattato poi con ammoniaca ha dato un precipitato un po' giallognolo. Questo pre-

cipitato che chiamerò P raccolto e lavato mi ha servito alle ricerche che seguono.

18. *Ricerca del manganese.* — In un tubo da saggi ho fatto preredentemente bollire dell'ac. nitrico a contatto di un poco di minio ed ho verificato che dopo aver lasciato a se il tubo, la parte liquida soprastante al deposito la quale si fa limpida col riposo non ha presa alcuna colorazione. Ripetuta l'esperienza nelle stesse condizioni ma dopo avervi aggiunto una porzione del precipitato P, ho avuto un liquido appena, ma pure sensibilmente colorato in rosso amaranto per la formazione dell'acido permanganico dovuto alla esistenza del manganese. Bisogna notare che per quanto questa sia forse la reazione più delicata del manganese pure per ottenere la colorazione suddetta anche leggiera bisogna agire sopra una certa quantità del precipitato P il che dimostra che il manganese è solo rappresentato da tracce.

19. *Ricerca del fosfato di allumina.* — La parte rimasta del precipitato P l'ho tenuta in digestione nella potassa, indi ho filtrato il liquido per separarlo dalla parte indisciolta ed ho lavato questa fino a scomparsa di reazione alcalina. Il liquido alcalino filtrato neutralizzato con ac. idroclorico ed aggiuntovi del carbonato di ammoniaca ha somministrato dei fiocchetti biancastri che riuniti in un filtro e seccati hanno costituito un piccolissimo volume di sostanza bianca la quale è infusibile alla fiamma del cannello, di più umettata con soluzione acquosa di nitrato di cobalto prende un colore azzurro sotto l'azione della medesima fiamma; caratteri dell'allumina. Per decidere però se era allumina sola o combinata all'ac. fosforico ho disciolto la sostanza nell'ac. nitrico e poichè la piccolissima quantità di materia non mi ha permesso di ricorrere a molte reazioni che svelano la presenza dell'acido fosforico ho prescelto il molibdato di ammoniaca col quale ho avuto il precipitato giallo caratteristico del suddetto acido in modo che sono autorizzato a ritenere l'allumina allo stato di *fosfato*.

20. *Ricerca dei fluoruri.* — La parte del precipitato P insolubile nella potassa, residuo dell'esperienza precedente, l'ho assoggettato in un erogiuolino di platino all'azione dell'ac. solforico e del calore. Durante il riscaldamento moderato esponendo all'apertura del erogiuolo la superficie di una lastrolina di cristallo incerata, e con qualche scalfitura fatta vi con una punta, dopo qualche minuto togliendo la cera dalla superficie vi ho veduto per

riflesso impresso le medesime scalfiture le quali specialmente si sono rese distinte alitandovi sopra.

21. *Ricerca del fosfato di calce e del fosfato di ferro.* — Ho utilizzato per questa ricerca ciò che è rimasto nel crogiuolo di platino dopo avermi servito ad assicurarmi della presenza dei fluoruri. La sostanza essendo sciolta nell'ac. solforico ho evaporato la soluzione per eliminare l'eccesso di acido e condotta l'evaporazione con le dovute precauzioni ho calcinato al calore rosso il residuo per espellere ogni traccia di detto acido. Il prodotto della calcinazione di un colore giallo tendente appena al rossiccio l'ho trattato in* un crogiuolo di platino con un eccesso di carbonato di soda. Ho ripreso la massa con acqua ed ho avuto una parte *solubile*, ed una *insolubile*.

La parte *solubile* ha manifestato senza alcun dubbio di contenere dell'acido fosforico, infatti; 1.^o una porzione saggiata con molibdato di ammoniaca ed un eccesso di ac. nitrico ha dato un precipitato giallo intenso caratteristico; 2.^o un'altra porzione trattata prima con acido nitrico per decomporre il carbonato di soda e riscaldato con una soluzione acquosa di nitrato di cerio ha presentato un intorbidamento che lasciando a se il liquido ha formato un deposito bianco-giallognolo; 3.^o una terza porzione finalmente trattata con ammoniaca indi con eccesso di acido acetico oltre quello necessario per decomporre il carbonato di soda, ripresa con una soluzione acquosa di acetato di urano e fatta bollire, ha dato non subito, ma dopo qualche ora un precipitato quasi bianco (fosfato doppio di urano, e di ammoniaca).

La parte *insolubile* raccolta e lavata l'ho disciolta in acido idroclorico e ha dato effervescenza; la soluzione trattata con ammoniaca ha precipitato dei fiocchetti rossastri. Separato il liquido da questi fiocchetti e saggiato si l'uno che gli altri ho trovato che il primo con l'ac. ossalico precipita della calce; i secondi disciolti in ac. nitrico e ripresi coi reattivi del ferro dimostrano la presenza di questo metallo. Dal che inferisco che la parte insolubile esaminata resulti da carbonato di calce e da sesquiossido di ferro. La costituzione di questa parte insolubile e la presenza dell'ac. fosforico nel liquido dimostra come la calce debba trovarsi allo stato di *fosfato di calce* e che per doppia decomposizione col carbonato di soda le basi di questi due sali si sieno scambiati gli acidi. Riguardo al sesquiossido di ferro, questo, in parte proviene

dalla decomposizione del bicarbonato di ferro che si trova naturalmente nelle acque appena che scaturiscono; l'altra parte deriva da una certa proporzione di *fosfato di ferro* decomposta dal carbonato di soda, il che non è dimostrato qui ma a N.º 36 dell' *Analisi Quantitativa*.

22. *Ricerca della sostanza organica.* — Ho preso il residuo dell' evaporazione di una certa quantità di acqua, questo l'ho intimamente mescolato come si suole con litargirio e l'ho introdotto in un crogiuolo di gres precedentemente arroventato tanto da bruciare ogni traccia di particelle organiche che accidentalmente potrebbe avere ritenuto dopo la cottura. Il crogiuolo col miscuglio portato al rosso e mantenuto fino alla completa fusione del litargirio l'ho tolto poi dal fuoco per lasciarlo raffreddare e con la rottura ha presentato un globo metallico di piombo che si è riunito al fondo. Ciò sta ad indicare la presenza di una sostanza organica la quale dietro le ricerche fatte sembra che sia *azotata* poichè il residuo che la contiene mescolato intimamente con calce caustica indi riscaldato in un tubo, avvicinando all'apertura di questo una carta rossa di tornasole preparata da servire a reazioni delicate, questa si fa turchina.

g) Riassumendo i risultati delle ricerche fin qui esposte sembrano che possa ritenersi che i principj che primeggiano nell' *Acqua* in esame sono: fra gli elementi elettropositivi, la soda, la calce, la magnesia: fra gli elementi elettronegativi, il cloro, e l'ac. solforico. Gli altri che si trovano in proporzioni comparativamente molto piccole e alcuni rappresentati solo da tracce sono i sali a base di potassa, di ossido di cesio, di litina, di ossido di magnesia; i nitrati, gli ioduri, i bromuri, i fluoruri, la silice, il carbonato e il fosfato di ferro, il fosfato di allumina, il fosfato di calce. Insieme a tutto ciò non manca la presenza di materia organica.

ARTICOLO III.

ANALISI QUANTITATIVA.

In ciascuna determinazione quantitativa delle sostanze che ho trovato nell' *Acqua minerale* mi sono partito da quantità differenti di detta acqua onde cambiando condizioni eliminare qualche causa di errore. Per ogni determinazione espongo i risultati più

concordanti di due esperienze ed è sulla media di essi che ho basato i calcoli riportandomi a 1000 parti in peso di acqua. Per esprimere e sempre nel medesimo rapporto il peso e il volume dell'acqua ho in ogni caso ridotto quest'ultimo alla temper. di 19.° C. (temp. che segnava il termometro allorchè furono incominciate le esperienze) indipendentemente dai successivi cambiamenti di temperatura esterna.

§. 1.°

Esposizione delle determinazioni e dei risultati sperimentali dell'analisi quantitativa.

23. *Determinazione del cloro.* — Ho preso una quantità nota di acqua minerale acidulata leggermente con acido nitrico, ne ho precipitato il cloro allo stato di cloruro di argento per mezzo del nitrato d'argento. Ho raccolto il precipitato sù filtro di carta Berzelius di cui conosceva dietro determinazioni precedenti la quantità di cenere che lascia dopo la combustione; l'ho lavato perfettamente con acqua distillata calda e dopo averlo seccato l'ho distaccato dal filtro. La parte distaccata l'ho fusa in una cassulina di porcellana ed in altra consimile ho incinerato separatamente il filtro per tener conto anche della piccola quantità di cloruro di argento rimastovi aderente. Ho pesato il tutto e detraendo dalla somma il peso delle cassule più quello della cenere del filtro, ho avuto la quantità effettiva di cloruro di argento da cui ho dedotto col calcolo la quantità di cloro che è registrata nel seguente quadro:

		Quantità di acqua in vol. Temp. 19° C	Quantità di acqua in peso	Cloruro di argento ottenuto	Media in 20. cc di acqua	Cloro corrispon- dente	Cloro in 1000 p. di acqua in peso
Esp.	I.	20. cc	20, gr 166	0, gr 4234	0, gr 4244	0, gr 1047	5,1932
	II.	40. cc	40, gr 083	0, gr 2125			

24. *Determinazione del bromo, dell'iodio, dei fluoruri.* — Dietro quanto è detto a N.ri 14, 15 e 20 art. 2 tanto l'iodio, come il bromo

(se esiste) come i fluoruri non sono in quantità apprezzabile rispetto alle sostanze mineralizzatrici principali, non è possibile dosarli a meno che non si voglia agire sopra una grandissima quantità di acqua, il che non interessa lo scopo di questa analisi.

25. *Determinazione dell'acido solforico.* — Ho applicato il metodo più conosciuto di precipitarlo allo stato di solfato di barite. Perciò dopo aver leggermente acidulato con ac. idroclorico una quantità determinata di acqua minerale vi ho aggiunto un lieve eccesso di cloruro di bario il quale ha prodotto il precipitato bianco di solfato di barite. Ho raccolto il precipitato su filtro, l'ho lavato prima con acqua, poi con soluzione allungata di acido acetico per portare via le ultime porzioni di cloruro di bario, le quali vi rimangono tenacemente aderenti in modo che con l'acqua sola non riesce asportare; l'ho fatto poi seccare e avendo quindi potuto staccare completamente dal filtro ho risparmiato l'incinerazione di questo ed ho arroventato direttamente il precipitato in un crogiuolo di platino venendo poi dopo il raffreddamento a determinare il peso.

		Quantità di acqua in vol. Temp. 49°C	Quantità di acqua in peso	Solfato di barite ottenuto	Media in 40.cc	Media in 1000 p. in peso	Quantità di ac. solf. in 1000 p. in peso d'acqua
Esp.	I.	60.cc	60,gr498	0,gr0830	0,gr0824	4,gr3504	0,4635
	II.	30.cc	30,gr249	0,gr0406			

26. *Determinazione dell'acido carbonico totale.* — Il precipitato ottenuto alla sorgente come è detto a lett. N art. 1. in cui si trovava fissato tutto l'acido carbonico contenuto nell'acqua, costituito prevalentemente da carbonato di calce e carbonato di magnesia oltre alle sostanze che precipitano per effetto della sola ammoniacale (fosfati, fluoruri etc.), l'ho raccolto in un filtro dopo averlo lavato più volte per decantazione nelle stesse boccie in cui si era costituito, avendo la precauzione durante il riposo del liquido di tener chiuse con buon tappo di sughero le boccie onde impedire il contatto dell'aria e quindi la formazione di altro carbonato di calce per l'azione dell'acido carbonico di questa sul

cloruro ammoniacale. Dopo di ciò seccatolo alla stufa ne ho determinata la quantità di ac. carbonico sottoponeudolo all'azione dell'ac. solforico nell'apparecchio descritto nel Nuovo Cimento Tom. VII. fasc. giugno 1858, in modo che l'ac. carbonico sviluppandosi rimanesse fissato sù della potassa contenuta, in soluzione, in un tubo a bolle di Liebig, allo stato solido, in uu tubo in U. Condotta l'operazione con quelle cautele che si richieggono per non avere perdite e aiutando l'azione dell'ac. solforico sul precipitato con moderato calore, dall'aumento di peso che i tubi a potassa mi hanno presentato dopo l'esperienza rispetto al peso che avevano prima, ho dedotto la proporzione di ac. carbonico che è contenuto in un litro di acqua la quale si trova qui sotto espressa :

		Quantità di acqua in vol. (Tem. 49° C)	Quantità di acqua in peso	Peso dell'acido carbonico ottenuto	Media	Ac. carbon. in 1000 p. in peso di acqua
Esp. {	I.	1000.cc	1008,gr3	0,gr2095	0,gr2103	0,2086
	II.	1000.cc	1008,gr3	0.gr2112		

27. *Determinazione dell'acido carbonico combinato instabilmente, dell'ossigeno, e dell'azoto.* — Dalle esperienze fatte alle sorgenti per venire alla conoscenza della natura dei componenti il miscuglio gassoso che trovasi disciolto nell'acqua che si sviluppa con l'ebullizione, ho cercato anche i dati per giudicare approssimativamente della loro quantità relativa come ho espresso a lett. M art. 1; tuttavia ripetuta in seguito l'esperienza sulla medesima quantità e su quantità maggiore di acqua e condotta con quelle maggiori precauzioni che sono concesse dai comodi di un laboratorio (sopra l'acqua attinta da me stesso poco prima dalla vasca e chiusa ermeticamente in boccie) raccogliendo i gas che si sviluppano con l'ebullizione direttamente sul mercurio anzichè sull'acqua per evitare qualunque piccola perdita dovuta alla solubilità dei medesimi e specialmente dell'ac. carbonico, ho determinato al solito per mezzo della potassa e quindi del pirogallato di potassa il volume dell'acido carbonico e dell'ossigeno, direttamente quello dell'azoto,

ed ho ottenuto risultati pressochè identici a quelli della prima ricerca. Conosciuti i volumi dei gas ne ho dedotto il peso applicando la formula $V = \frac{V' (p-f)}{(1+0,00367.t) 0,760}$ per ridurre i volumi stessi valutati alla temperatura e pressione che hanno influito durante l'esperienza, alla temp. di 0° e alla press. normale di 0^m,76 condizioni nelle quali si sa quanto pesa 1 litro di ac. carbonico, di ossigeno, di azoto. Il presente quadro espone i risultati di tutte queste determinazioni.

	Quantità di acqua in vol. (Temp. 19° C.)	Quantità di acqua in peso	Temp. 23° C. Press. atmosferica 0,7613			Quantità in peso del gas ridotta a 4000 p. in peso di acqua	Media in 4000 p. in peso di acqua
			Quantità in vol. del miscuglio gassoso che si trova disciolto ne l'acqua	Quantità dei gas e loro quantità in vol.	Quantità in vol. dei gas ridotta a 1000 p. in vol. di acqua		
Esp. I.	292 ^{cc}	294 ^{gr} , 423	22 ^{cc} , 4	CO....47, 0 ^{cc} O.... 4, 4 ^{cc} Az.... 1, 0 ^{cc}	CO....58, 2 ^{cc} O.... 3, 7 ^{cc} Az.... 43, 6 ^{cc}	CO....0, 4028 O....0, 0047 Az....0, 0453	CO...0, 4028 O...0, 0049 Az...0, 0454
	750 ^{cc}	756 ^{gr} , 225	56 ^{cc} , 8	CO....43, 4 ^{cc} O.... 3, 0 ^{cc} Az.... 40, 4 ^{cc}	CO....57, 8 ^{cc} O.... 4, 0 ^{cc} Az.... 43, 8 ^{cc}	CO....0, 4028 O....0, 0054 Az....0, 0455	
Esp. II.	292 ^{cc}	294 ^{gr} , 423	22 ^{cc} , 4	CO....47, 0 ^{cc} O.... 4, 4 ^{cc} Az.... 1, 0 ^{cc}	CO....58, 2 ^{cc} O.... 3, 7 ^{cc} Az.... 43, 6 ^{cc}	CO....0, 4028 O....0, 0047 Az....0, 0453	CO...0, 4028 O...0, 0049 Az...0, 0454
	750 ^{cc}	756 ^{gr} , 225	56 ^{cc} , 8	CO....43, 4 ^{cc} O.... 3, 0 ^{cc} Az.... 40, 4 ^{cc}	CO....57, 8 ^{cc} O.... 4, 0 ^{cc} Az.... 43, 8 ^{cc}	CO....0, 4028 O....0, 0054 Az....0, 0455	

28. *Determinazione della calce totale* — Un volume determinato di acqua l'ho trattato con eccesso di ossalato di ammoniaca in modo da precipitare tutta la calce allo stato di ossalato di calce. Ho lasciato a se il precipitato per 24 ore e in questo tempo si è tutto raccolto alla parte inferiore del liquido che limpido l'ho potuto decantare per mezzo di sifone. Indi ho versato il deposito bianco con le ultime porzioni del liquido su di un filtro ove per spogliarlo da ogni altra sostanza salina solubile l'ho lavato ripetutamente con acqua calda, finchè questa dopo la filtrazione eva-

porata su di una lamina di platino non lasciava residuo. Le acque di lavaggio unite al liquido separato per decantazione le ho messe da parte onde servirmene per il dosamento della magnesia. Il precipitato fatto seccare l'ho potuto staccare perfettamente dal filtro e l'ho raccolto tutto in un piccolo crogiuolo di platino, precedentemente scaldato e pesato, dove l'ho esposto per un quarto d'ora sulla lampada Berzelius al calore rosso scuro, e l'ho così convertito in carbonato di calce. Determinato il peso di questo l'ho umettato con soluzione di carbonato di ammoniaca per ricostituire quella piccola quantità di carbonato di calce che potrebbe essersi decomposta; ma dopo averlo di nuovo riscaldato per eliminare l'eccesso del sale ammoniacale volatile non ho trovato aumento di peso e neppure, bagnando con acqua distillata il carbonato di calce ottenuto, ho avuto alcun indizio di reazione alcalina che accennasse a calce libera.

Il peso del carbonato di calce ottenuto era già un dato sufficiente per potere dedurre la quantità di calce effettiva contenuta nell'acqua, ma poichè in questo caso, come generalmente facendo la determinazione in tal modo, mi è occorso di osservare che il carbonato di calce che si ottiene riscaldando l'ossalato di calce, non è perfettamente bianco come dovrebbe essere, ma più o meno scuro, ho fatto qualche ricerca per veder da che proveniva tale colorazione, ed ho trovato dipendere dall'acido ossalico dell'ossalato di calce che durante il riscaldamento fatto nelle suddette condizioni non brucia completamente e lascia un residuo carbonoso. Infatti ripreso il carbonato di calce scuro con ac. idroclorico allungato si ha con effervescenza la soluzione la quale per le particelle carbonose (1) che tiene sospese non si presenta limpida che col riposo e con la filtrazione. L'ho perciò filtrata anche per separare il carbone e la soluzione raccolta nello stesso crogiuolo di platino, l'ho evaporata lentissimamente fino a $\frac{1}{3}$ del volume, indi vi ho versato dell'ac. solforico per precipitare tutta la calce allo stato di solfato. Continuata l'evaporazione fino a secco eliminando con tutte le debite precauzioni l'eccesso di ac. solforico, ho esposto il crogiuolo al calore rosso per scacciare ogni traccia di umidità ed avere il solfato di calce residuale perfettamente anidro dal cui

(1) Questo carbone raccolto e determinato, ho trovato che in 100 p. di carbonato di calce proveniente dall'ossalato di calce è rappresentato da una quantità variabile da Ogr, 090 a Ogr, 045.

peso ho parimente dedotto la quantità di calce delle acque la quale, tolto il piccolo aumento indotto dalla presenza del carbone nel caso della prima esperienza, ho trovato presso a poco corrispondente deducendola dal carbonato di calce, come può vedersi dal quadro che segue :

	Quantità di acqua in vol. (temp. 19° C)	Quantità di acqua in peso	Carbonato di calce ottenuto	Calce corrispondente	Solfato di calce ottenuto	Calce corrispondente	Quantità media di calce in 500 ^{cc} di acqua	Quant. media di calce su 1000 p. in peso di acqua
Esp. {	I. 500 ^{cc}	504,45 ^{gr}	0,3291 ^{gr}	0,4842 ^{gr}	0,4473 ^{gr}	0,4841 ^{gr}	0,1839 ^{gr}	0,3647
								
II. {	250 ^{cc}	252,07 ^{gr}	0,4640 ^{gr}	0,0948 ^{gr}	0,2232 ^{gr}	0,0919 ^{gr}	0,1839 ^{gr}	0,3647
								

29. *Determinazione della magnesia totale.* — La medesima acqua che mi ha servito nell'esperienza precedente, dopo avervi separata tutta la calce l'ho applicata per determinarvi la magnesia. Il liquido dunque più non precipitava con l'ossalato di ammoniaca lo trattai con ammoniaca dopo avere precedentemente aggiunto un po' di soluzione di cloruro di ammonio per impedire la separazione di una parte della magnesia; indi vi versai una soluzione di fosfato di soda puro ed ottenni il precipitato di fosfato di magnesia e ammoniaca. Agitai un poco il liquido con bacchetta di vetro senza però toccare le pareti del bicchiere e lo lasciai per 24 ore in luogo caldo, e dopo che il precipitato si fu depositato in fondo al recipiente passai per filtro il liquido soprastante e vi raccolsi indi completamente il precipitato lavandolo ripetutamente con acqua calda leggermente ammoniacale. Dopo che questa passata dal filtro non lasciava alcun residuo con l'evaporazione, misi la sostanza a seccare e staccatala completamente dal filtro la calcinai in crogiuolo di platino per trasformarla in pirofosfato di magnesia, nel quale stato la pesai e dal peso dedussi la magnesia dietro la formula $Mg\ O, PO^3$.

Qui è necessario fare un'avvertenza che il precipitato del doppio fosfato di magnesia e ammoniaca così ottenuto per quanto

si lavi come conviene, pure con grande difficoltà vi si portano via le ultime porzioni dell'ossalato di ammoniaca di cui si trova nel liquido l'eccesso di quello che ha servito alla precipitazione della calce: è perciò che in generale il pirofosfato che si produce suole avere un colore scuretto, e se si ha cura di scioglierlo nell'ac. solforico si nota che la soluzione contiene una sostanza polverulenta nera insolubile, la quale raccolta, lavata ed esposta al calore brucia e non è altro che carbone proveniente dall'incompleta combustione dell'acido ossalico. Però siccome questo carbone ho trovato essere in ogni caso rappresentato da una frazione assai al di sotto del $\frac{1}{2}$ miligrammo perciò credo non esser necessario prolungare i lavacri oltre quello che si suole per non incorrere in qualche perdita.

	Quantità di acqua in vol. Temp. 49°C	Quantità di acqua in peso	Pirofosfato di magnesia ottenuto	Magnesia corrispon- dente	Quantità media di magnes. in 500cc di acqua	Quantità media di magnes in 1000 p. in peso d'aq.
Esp. {	I. 500.cc	504,gr45	0,gr1549	0,gr0558	0,gr0557	0,1104
						
II.	250.cc	252,gr07	0,gr0773	0,gr0278		

30. *Determinazione della calce e della magnesia non combinate all'ac. carbonico.* — Dopo di avere determinato la totalità della calce e della magnesia sull'acqua naturale, ho preso delle quantità determinate di questa le ho fatte bollire prolungatamente mantenendovi lo stesso volume con l'aggiungere via via dell'acqua distillata, ed ho così procurato la precipitazione del carbonato di calce e del carbonato di magnesia per la eliminazione dell'eccesso di ac. carbonico che li teneva disciolti. Dopo 6 ore di ebullizione ho filtrato i liquidi per separarli dai carbonati terrosi suddetti; ne ho determinata prima la calce operando come ho esposto a N.º 28, cioè allo stato di ossalato di calce e di solfato di calce. I risultati sono qui appresso notati:

	Quantità di acqua in vol. (temp. 19° C)	Quantità di acqua in peso	Carbonato di calce ottenuto	Calce corrispondente	Solfato di calce ottenuto	Calce corrispondente	Quantità media di calce in 500cc di acqua	Quant. media di calce in 1000 p. in peso di acqua
Esp.	I. 500 ^{cc}	504,45 ^{gr}	0,2586 ^{gr}	0,4447 ^{gr}	0,3514 ^{gr}	0,1445 ^{gr}	0,4445 ^{gr}	0,2866
	II. 250 ^{cc}	252,07 ^{gr}	0,4291 ^{gr}	0,0722 ^{gr}	0,4755 ^{gr}	0,0722 ^{gr}		

Dai liquidi suddetti privati della calce per mezzo dell'ossalato di ammoniaca e filtrati ho separato nel modo già indicato a N.º 28 la magnesia allo stato di fosfato doppio di magnesia e ammoniaca, e l'ho determinata convertendo questo sale in pirofosfato.

	Quantità di acqua in vol. Temp. 19° C	Quantità di acqua in peso	Pirofosfato di magnesia ottenuto	Magnesia corrispondente	Quantità media di magnes. in 500cc di acqua	Quantità media di magnes. in 1000 p. in peso d'acq.
Esp.	I. 500 ^{cc}	504,gr15	0,gr1005	0,gr0362	0,gr0361	0,0716
	II. 250 ^{cc}	252,gr07	0,gr0502	0,gr0180		

31. *Determinazione della calce e della magnesia allo stato di carbonato* — Conosciuta la quantità totale di calce e di magnesia dell'acqua naturale indi la quantità delle medesime basi contenute nei sali solubili in cui non vi è impegnato l'acido carbonico, ho dedotto per semplice differenza la proporzione di calce e di magnesia dei rispettivi carbonati; infatti:

In 1000 parti in peso di acqua.

Calce totale	0, 3647
Calce non combinata all'acido carbonico	0, 2866
Calce allo stato di carbonico	0, 0781
Magnesia totale	0, 1104
Magnesia non combinata all'acido carbonico	0, 0716
Magnesia allo stato di carbonato	0, 0388

Le quantità così determinate di calce e magnesia che si trovano nell'acqua combinate all'ac. carbonico era interessante vedere in che rapporto stavano con quelle rappresentanti l'ac. carbonico ottenuto facendo bollire l'acqua stessa. Per poco che si osservi il seguente quadro si vede che l'ac. carbonico raccolto direttamente, di cui ho determinato il peso dal volume salvo una piccola differenza nelle determinazioni parziali (inevitabile per la natura dell'esperienza), che quasi sparisce prendendo la media, corrisponde alla quantità di ac. carbonico che le due dette basi complessivamente considerate richiedono dietro il calcolo per passare dallo stato di carbonato a quello di bicarbonato. Ciò mentre serve di mutua riprova alla determinazione di esse basi e dell'acido, mostra altresì che questo ultimo non si trova nell'acqua in quantità superiore a quella necessaria per tenere allo stato di bicarbonato la quantità di calce e di magnesia che precipita con l'ebullizione dell'acqua o col lasciarla a se passando a protocarbonato.

Basi che nell'acqua si trovano naturalmente combinate all'acido carbonico	Quantità in 1000 p. in peso di acqua	Quantità di CO_2 che esigono le basi secondo il calcolo per passare allo stato di carbonato	Quantità di acido carbonico che esigono i carbonati per passare allo stato di bicarbonati	
			dato dal calcolo	dato dall'esperienza
Calce . .	0, 0784 gr	0, 0613 gr		diret. 0, 1028 gr
Magnesia	0, 0388 gr	0, 0426 gr		indiret. 0, 1047 gr
		in tutto = 0, 1039 gr		media = 0, 1037 gr

32. *Determinazione del sodio e del potassio* — Mi sono partito da due quantità note di acqua (6 litri e 3 litri) le ho evaporate fino a secco con tutte le precauzioni possibili onde non avere delle perdite. Presa quindi una quantità di alcole allungato a 45° dell'alcoometro centesimale, con questo ho trattato a caldo ripetutamente il residuo finchè non ne ho asportato completamente tutti i sali solubili per separarli in tal modo, e quindi per mezzo della filtrazione da tutti gli altri insolubili (in questa operazione è

necessario un notevole volume di liquido alcoolico il quale in tal caso non è indispensabile e si potrebbe fare uso di acqua, ma ho creduto di applicarlo per non aver poi i liquidi imbrattati da un po' di solfato di calce disciolto, e per avere il mezzo di determinare la quantità di quest'ultimo nella materia disciolta). Il liquido filtrato l'ho evaporato per ridurlo a piccolo volume, e l'ho trattato con un eccesso di soluzione d'idrato di barite per precipitarne allo stato di solfato di barite tutto l'ac. solforico dei solfati solubili, la magnesia (e la calce del solfato di calce, non facendo uso di alcole ma di acqua). Dopo essermi assicurato che con ulteriore aggiunta di idrato di barite il liquido non dava più precipitato bianco e si manteneva limpido, allora vi ho eliminato l'eccesso di barite per mezzo di una corrente di ac. carbonico che ho fatto agire prolungatamente, finchè questo non induceva più alcun intorbidamento nel liquido che dopo ciò ho fatto bollire prima di filtrarlo per espellere l'ac. carbonico libero: separato quindi dal precipitato e separata da questo tutta la parte solubile, ho immerso nel liquido delle carte reattive e mi sono accorto di una notevole reazione alcalina dovuta ai carbonati delle rispettive quantità di soda e di potassa che prima erano combinate con l'ac. solforico; aggiunta qualche goccia di ac. idroclorico fino ad avere una debole reazione acida dopo terminata una leggiera effervescenza che si produce nel passaggio dei carbonati allo stato di cloruri, ho fatto bollire di nuovo il liquido per fare sparire ogni traccia di ac. carbonico. In questo punto accertatomi, prendendone una goccia, che l'acqua di barite non v'induceva più alcun precipitato, e che era ridotto ad una soluzione di cloruro di sodio e di potassio, l'ho evaporato a secchezza ed il residuo introdotto in un crogiuolo di platino l'ho calcinato al rosso nascente. Ho determinato il peso del miscuglio salino calcinato (1) e disciolti i due sali solo nel volume necessario di acqua, vi ho versato una quantità conveniente di bicloruro di platino. Senza curarmi del precipitato giallo che si è formato subito in piccola quantità, ho evaporato moderatamente il liquido senza giungere però a secco. Finalmen-

(1) Dal peso di questo ho dovuto detrarre il peso di una piccola quantità di magnesia che rimane come residuo difficilmente solubile, riprendendo con acqua la massa di cloruro di sodio e cloruro di potassio. Ciò prova come sia difficile a separare completamente la magnesia per mezzo della barite.

te ho ripreso il residuo con alcole a 50.^o misto ad un po' di etere ed in questo liquido mentre si è sciolto il cloroplatinato di sodio che si era formato, più il cloruro di sodio (che non avendo aggiunto un grande eccesso di cloruro di platino per la sua notevole quantità, è rimasto nella più gran parte allo stato primitivo) è venuto a separarsi come insolubile il solo cloroplatinato di potassio, che raccolto su filtro lavato prolungatamente con il detto liquido fino a scomparsa di reazione indicante la presenza di cloruri, l'ho seccato alla stufa a 100° fino a invariabilità di peso. Conosciuto il peso preciso l'ho arroventato al rosso in un crogiuolo di platino e quando la massa fusa aveva perduto ogni tinta di color giallo e acquistato un color grigio metallico, allora l'ho lavato nel crogiuolo stesso prolungatamente con acqua per decantazione onde togliere affatto il cloruro di potassio. È rimasto così per residuo del platino spugnoso pesante di cui ho facilmente determinato la quantità.

Partendomi dai dati trovati per mezzo di questa lunga operazione, cioè dal peso del miscuglio di cloruro di sodio e cloruro di potassio, dal peso del cloroplatinato di potassio (KCl , $Pt Cl^2$) e dal peso del platino metallico sono venuto per mezzo del calcolo alle seguenti deduzioni circa la quantità di sodio e di potassio esistenti nell'acqua in esame.

	Quantità di acqua in vol. (Temp 49° C.)			Quantità di acqua in peso		Miscuglio A di cloruro di sodio e cloruro di potassio raccolto direttamente		Quantità media del miscuglio A riferito a 3 litri di acqua		Cloroplatinato e di potassio ottenuto		Quantità B di potassio che rappresenta		Platino metallico ottenuto		Quantità B' di potassio che rappresenta		Potassio in media fra la quantità B e B' riferito a 3 litri di acqua		Quantità di sodio dedotta col calcolo (dalla quantità di potassio dal miscuglio A)		Quantità di sodio e di potassio in 1000 p. in peso di acqua	
	litri	kil.	gr																				
Esp.	I.	3	3,0249	25,5860				gr	1,0267	gr	0,4637	gr	0,4084	gr	0,4623			gr	6,4626	gr	9,9380		Na., 3,2853
		...	...	...				gr	...	...	...	...	...	...	...			gr	...	gr	...		
Esp.	II.	1,5	1,5124	12,7910				gr	0,5078	gr	0,0815	gr	0,2032	gr	0,0808								K., 0,0337
		...	...	...				gr	...	...	...	...	...	...	...								

33. *Determinazione del cesio.* — Mi limito ad accennare la presenza di questo corpo per la cui determinazione quantitativa bisognerebbe operare sul prodotto della concentrazione di un gran volume di acqua; ciò mentre potrà formar soggetto di una ricerca speciale in seguito, non interessa adesso lo scopo di questa analisi.

34. *Determinazione del manganese* — Perciò ch'è detto nell'analisi qualitativa anche questo elemento è rappresentato da quantità inapprezzabili.

35. *Determinazione dell'acido silicico* — Ho preso una quantità determinata dell'acqua minerale vi ho aggiunto un po' d'ac. idroclorico e l'ho evaporata a secco calcinando il residuo che poi ho ripreso con acqua pura per separarne la parte insolubile. Questa parte insolubile costituita dal solfato di calce, dai carbonati e fosfati terrosi e da ac. silicico, l'ho calcinata e quindi trattata ripetutamente con soluzione di ac. idroclorico a caldo, il quale dopo aver decomposto i carbonati e i fosfati e trasformati in sali solubili, ha sciolto a poco a poco tutto il solfato di calce ed è rimasta una sostanza scura insolubile che ho raccolta sopra un piccolo filtro ove dopo averla lavata l'ho lasciata seccare. Secca mi ha presentato l'aspetto di una sostanza pulverulenta di colore grigiastro, colore dovuto ad un po' di sostanza organica che l'accompagna; infatti staccata completamente dal filtro e calcinata in una cassula di platino è divenuta bianchissima ed è appunto in questo stato che ne ho determinato il peso. Conosciutane la quantità vi ho versato sopra qualche goccia di ac. idrofluorico e con stridore si è sciolta all'istante, mentre la soluzione esposta a moderato calore si è evaporata senza lasciare residuo.

		Quantità di acqua in vol. Temp. 49° C	Quantità di acqua in peso	Ac. silicico ottenuto	Quantità media in 3 litri di acqua	Quantità di ac. silicico in 1000 p. in peso d'acqua
Esp.	I.	litri 3	kil. 3, 0249	gr 0, 0086	gr 0, 0087	0, 0028
	II.	litri 4, 5	kil. 1, 3121	gr 0, 0011		

36. *Determinazione del fosfato di allumina, fosfato di ferro, fosfato di calce, bicarbonato di ferro* — I residui della evaporazione di 6 o 12 litri di acqua, dai quali aveva tolto i sali solubili per le precedenti ricerche, li ho utilizzati separatamente per questa determinazione. Gli ho disciolti in ac. idroclorico allungato e la soluzione evaporata per eliminare l'eccesso di acido l'ho ripresa con acqua e vi ho aggiunto dell'ammoniaca, la quale ha prodotto il noto precipitato dei fosfati, sesquiossido di ferro, più ossido di manganese e fluoruri. Questo precipitato, giallognolo, dopo averlo raccolto, perfettamente lavato e asciugato in un filtro l'ho separato da questo e quindi calcinato. Dopo averne determinato il peso l'ho trattato a caldo con potassa caustica in soluzione la quale ne ha disciolta una parte, mentre l'altra insolubile ha preso un colore rosso brunoastro: separata questa dal liquido alcalino, poichè dietro le ricerche qualitative risultava che la parte solubile nella potassa non era se non che nel *fosfato di allumina*, così ho potuto determinare questo sale sottraendo il peso nella parte insolubile suddetta (determinato dopo averlo seccato e calcinato) dal peso del precipitato totale prodotto dall'ammoniaca.

La parte insolubile nella potassa (costituita da fosfato di ferro, fosfato di calce e sesquiossido di ferro) l'ho trattata prolungatamente a caldo con eccesso di carbonato di soda; dopo ho messo tutto in un filtro e lavando a molta acqua ho avuto un residuo rappresentato da carbonato di calce più da sesquiossido di ferro in parte esistente, in parte proveniente dalla decomposizione del fosfato di ferro. In questo residuo raccolto e seccato ho con la calcinazione, fatta in un crogiuolo di platino, decomposto il carbonato di calce riducendolo a calce caustica e l'ho pesato indi rapidamente; mediante dei lavacri con acqua ho separato completamente la calce ed è rimasto il sesquiossido di ferro la cui quantità determinata e sottratta dal peso del residuo mi ha dato il peso della calce esistente, dietro il quale con facilità ho dedotto quello del *fosfato di calce*.

Conosciuta la quantità di fosfato di calce rimaneva a sapere quale quantità del sesquiossido di ferro totale era in combinazione con l'ac. fosforico e quale apparteneva originariamente nello stato di protossido al bicarbonato di ferro. Per fare con minore difficoltà questa determinazione ha ricorso a determinare nel modo sopra indicato la quantità complessiva dei fosfati (di calce, di al-

lumina, di ferro) in acqua la quale per avere soggiornato a se aveva già depositato ogni traccia di ferro, disciolto dall' eccesso di ac. carbonico. Da questo nuovo dato riferito a 6 e 12 litri di acqua; detrando il peso del fosfato di allumina e del fosfato di calce già conosciuto, ho potuto dunque rilevare quale era la quantità di *fosfato di ferro*; quantità da cui ho dedotto il peso del relativo sesquiossido di ferro secondo la costituzione rappresentata dalla formula $PO^4, 1Fe^2O^3, 1HO$ che con la calcinazione si cambia in $PO^4, 1Fe^2O^3$.

Confrontando ora il peso del sesquiossido totale e quello del sesquiossido appartenente al fosfato di ferro, la differenza esprime appunto il sesquiossido di ferro che precipita libero con l'ammoniaca e che allo stato di protossido appartiene originariamente al *bicarbonato di ferro*, la cui quantità si deduce perciò facilmente conosciuta quella del sesquiossido. I risultati di tutte queste determinazioni si vedono riuniti nel seguente prospetto.

Quantità di acqua in vol. (temp. 19° C.)	Quantità di acqua in peso	Peso complessivo delle sostanze che precipitano con l'ammoniaca	Peso del fosfato di ferro	Peso del fosfato di allumina	Peso del fosfato di calce	Peso del sesquiossido di ferro libero	Bicarbonato di ferro dedotto dal sesquiossido
I. litri 12	kil. 12, 028	gr 0, 0950	gr 0, 0439	gr 0, 0450	gr 0, 0051	gr 0, 0010	gr 0, 0010
.....							
II. litri 6	kil. 6, 040	gr 0, 0472	gr 0, 0229	gr 0, 0230	gr 0, 0020	gr 0, 0000	gr 0, 0000

Prendendo la media di questi risultati dopo averli riferiti ad una medesima quantità e riducendo tutto a 1000 p. in peso abbiamo

Fosfato di ferro 0, 0037
 — di allumina 0, 0037
 — di calce 0, 0000
 Bicarbonato di ferro 0, 0000

37. *Determinazione della sostanza organica* — Se è difficile fare questa determinazione precisa in un' acqua in cui si trova in notevole quantità, tanto più ciò accade quando la quantità ne è piccolissima come nel caso dell' acqua in esame. Mancando dunque un processo delicato la cui applicazione possa render conto di piccole proporzioni della totalità di sostanza organica, mi sono limitato a determinare approssimativamente la quantità di carbonio deducendola dalla quantità di piombo che è capace di ridurre il residuo della evaporazione di un volume determinato di acqua, fuso insieme a del litargirio. Procedendo come ho detto a N.º 22 dell' analisi qualitativa, e partendo dal dato dell' esperienza che 1^{ra} di carbonio puro riduce 34^{re}, 364 di piombo dal litargirio, ho ottenuto i seguenti risultati :

Quantità di acqua in vol. Temp. 49° C	Quantità di acqua in peso	Peso del residuo	Peso del piombo ridotto	Carbonio che rappre- senta	Carbonio in 1000 p. in peso di acqua
250. cc	252,gr07	2,gr0875	0,gr0174	0,gr0003	0,00041

*Resultati delle speciali determinazioni quantitative
in 1000 p. in peso di Acqua della Salute.*

Ossigeno	0 , 0049
Azoto	0 , 0154
Acido carbonico totale	0 , 2086
— — dei proto carbonati	0 , 1037
— — combinato instabilmente	0 , 1028
— solforico	0 , 4635
Cloro	5 , 1932
Bromo ? (traccia)	0 , 0000
Iodio (idem)	0 , 0000
Fluoruri (idem)	0 , 0000
Calce totale	0 , 3647
— allo stato di carbonato	0 , 0781
— non combinata all'acido carbonico.	0 , 2866
Magnesia totale	0 , 1104
— allo stato di carbonato	0 , 0388
— non combinata all'acido carbonico.	0 , 0716
Sodio	3 , 2853
Potassio	0 , 0537
Litio (traccia)	0 , 0000
Cesio (idem)	0 , 0000
Manganese (idem)	0 , 0000
Acido silicico	0 , 0028
Fosfato di ferro	0 , 0037
— di allumina.	0 , 0037
— di calce	0 , 0003
Bicarbonato di ferro	0 , 0000
Sostanza organica (carbonio)	0 , 0001

ARTICOLO IV.

SULLA NATURA DEI SALI DI CUI SI PUÒ TEORICAMENTE AMMETTERE
L'ESISTENZA NELL'ACQUA MINERALE DIETRO I RESULTATI DELL'ANALISI.

Per quanto la Chimica abbia fatto tanti progressi in questi ultimi tempi, nulladimeno sembra tuttora impossibile a risolversi il problema del come possa stabilirsi con rigorosa esattezza lo stato particolare di combinazione degli acidi e delle basi che l'analisi dimostra coesistere in un'acqua minerale. Ho dovuto perciò ricorrere anche io, come sogliono fare in generale tutti i Chimici, al metodo fondato sulle leggi della Statica chimica di Berthollet, il quale mentre è preferibile all'altro della determinazione delle sostanze saline che successivamente cristallizzano con la progressiva concentrazione dei liquidi, conducendo ad una maggior verosimiglianza, permette altresì di paragonare le analisi fatte con quelle che si fanno. Applicando il suddetto metodo e partendomi dai soli resultati dell'analisi, sono venuto alle deduzioni che si vedono nei seguenti prospetti circa la natura e la quantità dei composti salini esistenti nell'acqua presa in esame.

*Qualitativa e quantitativa di 1000 p. in peso
dell'Acqua della S^{te} Clute.*

Bicarbono	Ice	0,2007
—	u. gnesia.	2,1240
—	di t. so (traccia).	0,0000
Solfato di calce		0,6966
— di potassa		0,1193
— di soda (traccia).		0,0000
Cloruro di sodio		8,3489
— di magnesio		0,1697
Bromuri ? (traccia)		0,0000
Ioduri (idem)		0,0000
Fluoruri (idem)		0,0000
Fosfato di ferro		0,0037
— di allumina		0,0037
— di calce		0,0003
Manganese (sali di) traccia		0,0000
Litio (idem) idem		0,0000
Cesio (idem) idem		0,0000
Acido silico		0,0028
Nitrati (traccia)		0,0000
Sostanza organica (carbonio).		0,0001
Ossigeno		0,0049
Azoto		0,0154
Somma delle sostanze disciolte considerate		
allo stato anidro		9,6895 ⁽¹⁾
Acqua		990,3105
		1000,0000

(1) Detraendo da questa quantità, quella che rappresenta le sostanze gassose o volatili eguale a 0,1247, abbiamo che le sostanze fisse sono rappresentate da 9,5685, cifra che poco differisce da quella che rappresenta il residuo che lascia su 1000 p. in peso l'acqua evaporata (V. Art. I. F.).

CONCLUSIONE

Confrontando l'ACQUA DELLA SALUTE, per il lato della composizione qualitativa alle altre acque di Montecatini fin qui conosciute, vi vediamo gli stessi elementi se si eccettua il *Litio* ed il *Cesio*. Questa particolarità deve attribuire piuttosto che ad una differenza della natura dell'acqua, ai metodi delicati di ricerca che possediamo oggi, e che non erano conosciuti quando furono fatte le altre analisi. In prova di ciò cito l'autorità del Cav. Prof. Bechi il quale mentre ha voluto gentilmente accompagnarmi nella ricerca del *Cesio*, essendo stato il primo a trovare la *Litina* nell'acqua del Villino, parimente di Montecatini, da esso analizzata nel 1848 ne ha fatta la ricerca in altre acque della stessa località per mezzo dello spettroscopio e dietro ciò ne ha verificata la presenza in tutte quelle in cui l'ha in tal modo ricercata (1).

(1) Mi piace intanto di far conoscere una lettera che appunto mi scriveva su tal proposito dopo aver fatte le esperienze.

Carissimo Amico

In replica alle domande da te fattemi posso significarti che fino dal 1848 avendo avuto occasione di fare l'analisi dell'Acqua del Villino presso la Torretta dei Bagni di Montecatini, ritrovai in quell'acqua la *litina*, come lo annunziai nell'analisi stessa che resi di pubblica ragione. Non credo che avanti di me alcuno avesse ritrovato o ricercato questa sostanza nelle acque minerali d'Italia.

Dopo la scoperta dello spettroscopio fatta in questi ultimi tempi, essendo io venuto ben presto in possesso di un tale apparecchio non tralasciai di valermene per ricercare nuovamente la *litina* nell'acqua del Villino ed ebbi la soddisfazione di verificare per la seconda volta la presenza di questa sostanza nell'acqua sopraddetta e di trovare ancora la *litina* nelle acque della *Torretta*, del *Tettuccio* e delle *Tamerici*, che hanno origine nello stesso perimetro di Montecatini, come già resi conto alla R. Accademia dei Georgofili nella mia memoria sullo Spettroscopio. I residui poi delle due nuove acque di Montecatini da te analizzate, e che tu dopo averli sottoposti a diversi trattamenti avesti la compiacenza di voler meco osservare allo spettroscopio, ci diedero oltre alla *litina*, due linee celesti che riterrei io pure dovute alla presenza del *Cesio*. I motivi di questa opinione sono i seguenti: 1.^o perchè le linee celesti appariscono nel campo dello spettro un poco più lontane della linea della stronziana;

Circa alla quantità di sostanze fisse che tiene
nuova acqua in paragone delle altre, essa occupa il posto:

Terme Leopoldine . . .	23, 22	(Targioni, Taddei, Piria 1853)
Torretta	15, 88	(Mazzoni 1832)
Olivo	15, 79	(Targioni, Taddei, Piria 1853)
Tintorini	14, 96	(Casanti 1852)
Fortuna	13, 71	(Targioni 1852)
Bagno Regio	13, 13	(Targioni, Taddei, Piria 1853)
Tamerici	13, 02	(Targioni 1843)
Martinelli	11, 38	
Speranza	11, 27	(Mori 1861)
Nuova acqua dell' Olivo	10, 08	(Silvestri 1862)
Angiolo	9, 86	(Giuntini, Buonamici, Possenti 1860)
Salute	9, 68	(Silvestri 1862)
Villino	9, 40	(Beehi 1848)
Regina	8, 83	(Casanti 1854)
Cipollo	7, 37	(Targioni, Taddei, Piria 1853)
Tettuccio	6, 59	
Rinfresco	5, 56	

La efficacia medicamentosa dell'acqua esaminata che può indipendentemente dai dati che già se ne hanno essere dedotta fin d'ora per semplice analogia, sarà sperimentata meglio in seguito allorchè l'acqua stessa sarà messa in uso.

2.º perchè nelle altre parti dello spettro non vi si osservano le altre linee caratteristiche della stronziana; 3.º perchè infine i residui sottoposti all'esame provenivano dai precipitati ottenuti col cloruro platinico.

Nella speranza di aver soddisfatto a quanto tu mi richiedevi, mi confermo con stima

Firenze 29 Novembre 1862.

Tuo affmo. Amico
EMILIO BECHI.

Nota — Questa analisi dell'Acqua della Salute è stata incominciata nel Gabinetto chimico dell'Università di Pisa diretto dal Cav. Prof. S. De-Luca ed ultimata a Firenze all'Istituto Tecnico nel laboratorio diretto del Cav. Prof. Emilio Bechi.

5834756

